

30/2/1  
Derwent WPI  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rights reserved.

011076507  
WPI Acc No: 1997-054431/199706  
XRAM Acc No: C97-018124

**Emulsifier useful esp. for improved safety inexpensive  
cosmetics - comprises water soluble amphiphilic polyelectrolyte from  
polymethacrylamido alkyl sulphonic acid and/or salt and N-substd.  
methacrylamide**

Patent Assignee: SHISEIDO CO LTD (SHIS )  
Inventor: KOBAYASHI A; MATSUZAKI F; YAMAGUCHI M; YANAKI T  
Number of Countries: 005 Number of Patents: 008  
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
Patent No	Kind	Date	Week			
EP 750899	A2	19970102	EP 96110394	A	19960627	199706 B
<b>JP 9020615</b>	<b>A</b>	<b>19970121</b>	<b>JP 95188164</b>	<b>A</b>	<b>19950630</b>	<b>199713</b>
JP 9040584	A	19970210	JP 95209907	A	19950726	199716
JP 9136825	A	19970527	JP 95322226	A	19951115	199731
JP 9136826	A	19970527	JP 95322227	A	19951115	199731
JP 9141081	A	19970603	JP 95322230	A	19951115	199732
JP 9141079	A	19970603	JP 95322228	A	19951115	199732
JP 9141080	A	19970603	JP 95322229	A	19951115	199732

Priority Applications (No Type Date): JP 95322230 A 19951115; JP 95188164 A 19950630; JP 95209907 A 19950726; JP 95322226 A 19951115; JP 95322227 A 19951115; JP 95322228 A 19951115; JP 95322229 A 19951115  
Designated States (Regional): DE; FR; GB; IT

Abstract (Basic): EP 750899 A

An emulsifier comprises:

- (i) a water soluble amphiphilic polyelectrolyte obtd by:
  - (a) copolymerising (meth)acrylamido alkyl sulphonic acid and/or its salt and N-substd (meth)acrylamide, or by:
  - (b) neutralising the copolymer with an alkali agent.

Also claimed are:

- (1) an emulsifier comprising a water soluble cross-linked amphiphilic polyelectrolyte obtd by copolymerising (meth)acrylamido alkyl sulphonic acid and/or its salt, N-substd (meth)acrylamide and a cross-linking agent, or by neutralising the cross-linked copolymer with an alkali agent;
- (2) an emulsifier comprising a water soluble amphiphilic polyelectrolyte obtd by copolymerising (meth)acrylamido alkyl sulphonic acid and/or its salt and (meth)acrylate, or by neutralising the copolymer with an alkali agent;
- (3) an emulsifier comprising a water soluble cross-linked amphiphilic polyelectrolyte obtd by copolymerising (meth)acrylamido alkyl sulphonic acid and/or its salt, (meth)acrylate and a cross-linking agent, or by neutralising the cross-linked copolymer with an alkali agent;
- (4) an emulsified compsn comprising the emulsifier of main claim and additional claims (1), (2) and (3);
- (5) an emulsified cosmetic comprising the emulsifier of the main claim or additional claims (1), (2) and (3);

(6) a solubiliser comprising water soluble amphiphilic polyelectrolyte obtd by copolymerising (meth)acrylamido alkyl sulphonic acid and/or its salt and N-substd (meth)acrylamide, or by neutralising the copolymer with an alkali agent;

(7) a solubiliser comprising a water soluble cross-linked amphiphilic polyelectrolyte obtd by copolymerising (meth)acrylamido alkyl sulphonic acid and/or its salt, N-substd (meth)acrylamide and a cross-linking agent, or by neutralising the cross-linked copolymer with an alkali agent;

(8) a solubiliser comprising a water soluble amphiphilic polyelectrolyte obtd by copolymerising (meth)acrylamido alkyl sulphonic acid and/or its salt and (meth)acrylate, or by neutralising the copolymer with an alkali agent;

(9) a solubiliser comprising a water soluble cross-linked amphiphilic polyelectrolyte obtd by copolymerising (meth)acrylamido alkyl sulphonic acid and/or its salt, (meth)acrylate and a cross-linking agent, or by neutralising the cross-linked copolymer with an alkali agent;

(10) a solubilised compsn comprising the solubiliser of additional claims (4), (5), (6) and (7); and

(11) a solubilised cosmetic comprising the solubiliser of additional claims (4), (5), (6) and (7).

USE - The solubilisers are useful for producing emulsified or solubilised compsns and cosmetics with good stability and usability.

· ADVANTAGE - The emulsifier/solubiliser compsns can be used with good safety and usability and are manufactured easily and at low cost.

Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-20615

(43) 公開日 平成9年(1997)1月21日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/00			A 6 1 K 7/00	J
7/48			7/48	
47/34			47/34	G

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平7-188164	(71) 出願人	000001959 株式会社資生堂 東京都中央区銀座7丁目5番5号
(22) 出願日	平成7年(1995)6月30日	(72) 発明者	小林 淳 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂第一リサーチセンター内
		(72) 発明者	松崎 文昭 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂第一リサーチセンター内
		(72) 発明者	梁木 利男 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂第一リサーチセンター内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 水溶性両親媒性高分子電解質からなる可溶化剤、これを配合した可溶化組成物及び可溶化化粧品

(57) 【要約】

【目的】本発明は、製造が容易で安全性が高い可溶化剤、及びこれを用いて安定性、使用性の良好な可溶化組成物ならびに可溶化化粧料を提供することを目的とする。

【構成】(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸及び/又はその塩と、N-置換(メタ)アクリルアミドとを共重合して得られる水溶性両親媒性高分子電解質からなる可溶化剤及び可溶化化粧料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸及び／又はその塩と、N-置換(メタ)アクリルアミドとを共重合して得られる、もしくは得られた共重合体を更にアルカリ剤で中和して得られる水溶性両親媒性高分子電解質からなることを特徴とする可溶化剤。

【請求項2】 前記水溶性両親媒性高分子電解質の(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸単位が、少なくとも全体の15重量%以上含有されることを特徴とする請求項1記載の可溶化剤。

【請求項3】 前記水溶性両親媒性高分子電解質のN-置換(メタ)アクリルアミド単位が、少なくとも全体の40重量%以上含有されることを特徴とする請求項1記載の可溶化剤。

【請求項4】 請求項1、2または3記載の可溶化剤を配合したことを特徴とする可溶化組成物。

【請求項5】 前記可溶化剤の配合量が0.01～20重量%であることを特徴とする請求項4記載の可溶化組成物。

【請求項6】 請求項4または5記載の可溶化組成物を配合したことを特徴とする可溶化化粧料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水溶性両親媒性高分子電解質からなる可溶化剤に関する。

【0002】また、本発明は、水溶性両親媒性高分子電解質からなる可溶化剤を配合した可溶化組成物及び可溶化化粧料に関する。

## 【0003】

【従来の技術】従来、可溶化に関する数多くの研究がなされ、多数の可溶化剤が開発され、非常に安定な可溶化系があらゆる工業で広く利用されて来ている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、その多くはポリオキシエチレンステアリン酸誘導体、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンオレート、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油等のポリオキシエチレン鎖を含有する非イオン界面活性剤を可溶化剤として使用しており、特に一般消費者の間で安全性に不安を抱くものが多い。

【0005】従って、近年は従来の界面活性剤よりも安全性が高いと予測される高分子界面活性剤を用いる方法が検討され始めているが、可溶化工程が複雑であったり、安価で製造しやすいものは未だ上市されていない。

【0006】そこで本発明者らは上記問題点を解決すべく鋭意研究した結果、(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸とN-置換(メタ)アクリルアミドを共重合して得られる水溶性両親媒性高分子電解質が製造容易で安全性、使用性の良好な可溶化組成物を調製可能な可溶化剤になり得ることを見出し、本発明を完成するに至っ

た。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸及び／又はその塩と、N-置換(メタ)アクリルアミドとを共重合して得られる、もしくは得られた共重合体を更にアルカリ剤で中和して得られる水溶性両親媒性高分子電解質からなることを特徴とする可溶化剤を提供するものである。

【0008】また、本発明は、上記水溶性両親媒性高分子電解質の(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸単位が、少なくとも全体の15重量%以上含有されることを特徴とする上記可溶化剤を提供するものである。

【0009】さらに、本発明は、上記水溶性両親媒性高分子電解質のN-置換(メタ)アクリルアミド単位が、少なくとも全体の40重量%以上含有されることを特徴とする上記可溶化剤を提供するものである。

【0010】また、本発明は、上記可溶化剤を配合したことを特徴とする可溶化組成物を提供するものである。

【0011】さらに、本発明は、上記可溶化剤の配合量が0.01～20重量%であることを特徴とする上記可溶化組成物を提供するものである。

【0012】また、本発明は、上記可溶化組成物を配合したことを特徴とする可溶化化粧料を提供するものである。

【0013】以下、本発明の構成を詳述する。本発明で用いる水溶性両親媒性高分子電解質は、(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸及び／又はその塩と、N-置換(メタ)アクリルアミドを共重合させることにより得られる共重合体である。(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸は、その塩を使用してもよく、その塩を単独あるいは(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸と併用して共重合してもよい。(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸の塩としては、例えば、アルカリ金属、アンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン等の塩を用いることが出来る。また、得られる共重合体の(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸単位をアルカリ剤で中和して本発明の水溶性両親媒性高分子電解質としてもよい。

【0014】そして、得られる共重合体である水溶性両親媒性高分子電解質の特徴としては、親水性を付与する(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸単位{(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸及び／又はその塩に由来する共重合単位}と、疎水性を付与するN-置換(メタ)アクリルアミド単位{N-置換(メタ)アクリルアミドに由来する共重合単位}とをその成分に有し、この構成成分及び一定の成分組成により、水溶性の可溶化剤として機能するものである。

【0015】この構成成分を有する水溶性両親媒性高分子電解質の成分組成としては、得られた共重合体が水溶

性を示す範囲内であってかつ可溶化剤として機能する範囲であり、(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸単位が共重合体全体の少なくとも15重量%以上、60重量%未満、好ましくは、20重量%以上、50重量%未満である。一方、N-置換(メタ)アクリルアミド単位は、共重合体全体の少なくとも40重量%以上、85重量%未満、好ましくは、50重量%以上、80重量%未満である。

【0016】上記の(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸としては、例えば、アクリルアミドメタンスルホン酸、アクリルアミドエタンスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-ブタンスルホン酸等が挙げられる。

【0017】また、N-置換(メタ)アクリルアミドとしては、特に限定はないが、例えば、シクロヘキシルアクリルアミド、シクロヘキシルメタクリルアミド、ラウリルアクリルアミド、ラウリルメタクリルアミド、フェニルアクリルアミド、フェニルメタクリルアミド、2-ナフチルアクリルアミド、2-ナフチルメタクリルアミド、N-n-ドデシル-N-メチルアクリルアミド、N-n-ドデシル-N-メチルメタクリルアミド等が挙げられる。

【0018】共重合体の重合方法としては、溶液重合法、バルク重合法、沈殿重合法等の公知の重合法で重合すればよい。

【0019】重合開始剤としては、ラジカル重合を開始する能力を有するものであれば特に制限はないが、例えば、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。

【0020】なお、上記の方法で得られる共重合体の水溶性両親媒性高分子電解質は、水溶性の可溶化剤という本発明の効果を損なわない範囲で、(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸単位及びN-置換(メタ)アクリルアミド単位以外に、他のビニルモノマーからなる単位を含んでもよい。

【0021】本発明の水溶性両親媒性高分子電解質からなる可溶化剤を配合して、本発明の可溶化組成物及び可溶化化粧料が得られるが、その可溶化剤配合量は0.001~30重量%、好ましくは0.01~20重量%である。0.001重量%未満では可溶化が十分ではなく、30重量%を越えるとゲル化してしまう。なお、本発明の水溶性両親媒性高分子電解質からなる可溶化剤は、特に香料、薬剤等を可溶化する可溶化剤として好適に用いられる。

【0022】本発明の可溶化組成物及び可溶化化粧料には、本発明の効果を損なわない範囲で、通常可溶化組成物及び可溶化化粧料に配合される成分である油分、界面活性剤、保湿剤、紫外線吸収剤、キレート剤、pH調整

剤、褪色防止剤、防腐剤、増粘剤、染料、顔料、香料、色素、可塑剤、有機溶媒等を適宜配合することができる。

#### 【0023】

【実施例】次に本発明の水溶性両親媒性高分子電解質の合成例および実施例、比較例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0024】〔合成例1〕攪拌機、還流冷却器、窒素導入管を備えた反応器に2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸25.9重量部、ラウリルメタクリルアミド74.0重量部、アゾビスイソブチロニトリル0.1重量部、N,N-ジメチルホルムアミド100重量部を仕込み、窒素気流下、室温で2時間攪拌した。反応系を60℃に昇温し20時間反応させた。生成液を反応器から取り出した後、エーテルで3度再沈殿させることによりポリマー粉末を得た。この粉末をNaOH水溶液に溶解させ、約7日間透析した。その後水溶液を濃縮し、凍結乾燥して水溶性両親媒性高分子電解質を得た。

【0025】〔合成例2〕攪拌機、還流冷却器、窒素導入管を備えた反応器に2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸28.9重量部、ト-ブチルアクリルアミド70.9重量部、アゾビスイソブチロニトリル0.2重量部、N,N-ジメチルホルムアミド260重量部を仕込み、窒素気流下、室温で2時間攪拌した。反応系を60℃に昇温し40時間反応させた。生成液を反応器から取り出した後、エーテルで3度再沈殿させることによりポリマー粉末を得た。この粉末をNaOH水溶液に溶解させ、約7日間透析した。その後水溶液を濃縮し、凍結乾燥して水溶性両親媒性高分子電解質を得た。

【0026】〔合成例3〕攪拌機、還流冷却器、窒素導入管を備えた反応器に2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸53.5重量部、アダマンチルメタクリルアミド46.3重量部、アゾビスイソブチロニトリル0.2重量部、N,N-ジメチルホルムアミド150重量部を仕込み、窒素気流下、室温で2時間攪拌した。反応系を60℃に昇温し30時間反応させた。生成液を反応器から取り出した後、エーテルで3度再沈殿させることによりポリマー粉末を得た。この粉末をNaOH水溶液に溶解させ、約7日間透析した。その後水溶液を濃縮し、凍結乾燥して水溶性両親媒性高分子電解質を得た。

【0027】次に本発明の実施例を示し、その性能試験を以下の方法で測定しその結果を表1に示す。

【0028】<可溶化能> 試料0.1g、防腐剤0.1g、油性薬剤(ビタミンEアセテート)試験量をエタノール10gに均一に溶解し、これを精製水に加え全量を100gとした。この系の700nmでの透過率が80%になる油性薬剤の配合量を次の4段階で評価した。

◎：試料量の同量以上。

○：試料量の半量以上同量未満。

△：試料量の3分の1以上半量未満。

×：試料量の3分の1未満。

【0029】＜カスミ＞ 可溶化状態の試料を50℃、4週間放置後のカスミ生成状態を次の3段階で評価した。なお、カスミとは、系の微かな白濁化および僅かにモヤ、オリの発生した状態を言う。

○：カスミなし。

△：ややカスミ有り。

×：カスミ有り。

【0030】＜消泡性＞ 1%水溶液10mlを試験管に

採取し、30秒間激しく振り混ぜた後の消泡状態を次の3段階で評価した。

○：優良。

△：良好。

×：不良。

【0031】＜pH低下＞ 1%水溶液を50℃、2ヶ月放置した後のpH低下を次の3段階で評価した。

○：pH低下が1未満。

△：pH低下が1以上2未満。

×：pH低下が2以上。

【0032】

【表1】

試 料		可溶化能	カスミ	消泡性	pH低下
本発明品	合成例1で得られた可溶化剤	○	○	○	○
	合成例2で得られた可溶化剤	△	○	○	○
従来品	ポリオキシエチレン(30)硬化ヒマシ油	◎	△	×	×
	ポリオキシエチレン(20)オレイルエーテル	×	×	×	△
	ポリオキシエチレン(35)ポリオキシプロピレングリコール(40)	×	×	△	△

【0033】表1の結果より、本発明品の性能が優れていることが分かった。従来品のポリオキシエチレン(30)硬化ヒマシ油は可溶化能は高いが消泡性、pH低下の点で本発明品より劣ることが分かる。ポリオキシエチレン(20)オレイルエーテル、ポリオキシエチレン(35)ポリオキシプロピレングリコール(40)は全性能試験で本発明品より劣ることが分かる。

【0034】〔実施例1〕 美容液

処方	重量%
グリセリン	4.0
1,3-ブチレングリコール	6.0
合成例1で得られた可溶化剤	1.0
エタノール	10.0
アルブチン	0.1
オリーブ油	0.1
ヒドロキシエチルセルロース	0.1
金属イオン封鎖剤	適量
褪色防止剤	適量
香料	適量
防腐剤	適量
精製水	残量

従来の製法に従い調製した本発明の可溶化化粧料である美容液は、50℃及び5℃で1ヶ月放置後も状態は安定

であり、使用性も良好であった。

【0035】〔実施例2〕 実施例1の合成例1で得られた可溶化剤を合成例2で得られた可溶化剤に変更した他は実施例1に準じて調製した。

【0036】〔比較例1〕 実施例1の合成例1で得られた可溶化剤をポリオキシエチレン(30)硬化ヒマシ油に変更した他は実施例1に準じて調製した。

【0037】〔比較例2〕 実施例1の合成例1で得られた可溶化剤をポリオキシエチレン(20)オレイルエーテルに変更した他は実施例1に準じて調製した。

【0038】〔比較例3〕 実施例1の合成例1で得られた可溶化剤をポリオキシエチレン(35)ポリオキシプロピレングリコール(40)に変更した他は実施例1に準じて調製した。

【0039】専門パネル10名により実施例1、2及び比較例1、2、3で調製した美容液を実際に使用し、官能試験を行い、使用性について次の4段階で評価した。

◎：10名中8名以上が良好と回答した。

○：10名中6～7名が良好と回答した。

△：10名中4～5名が良好と回答した。

×：10名中3名以下が良好と回答した。

【0040】

【表2】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
さっぱり感	◎	○	×	△	△
なじみ感	◎	◎	△	×	△
潤い感	○	○	△	×	×
総合評価	◎	○	△	×	△

【0041】表2の結果より、本発明品を用いた実施例1、2では使用性良好な可溶化粧料が得られることが分かった。

【0042】〔実施例3〕 化粧水

(処方)	重量%
グリセリン	6.0
ソルビット	3.0
1,3-ブチレングリコール	5.0
ヒアルロン酸	0.1
トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル	0.2
ビタミンEアセテート	0.02
合成例2で得られた可溶化剤	0.2
エタノール	2.0
グリセリン	5.0
金属イオン封鎖剤	適量
褪色防止剤	適量
香料	適量
防腐剤	適量
精製水	残量

従来の製法に従い調製した本発明の可溶化粧料である化粧水は、50℃及び5℃で1ヵ月放置後も状態は安定であり、使用性も良好であった。

【0043】〔実施例4〕 ヘアトニック

(処方)	重量%
エタノール	66.0
合成例1で得られた可溶化剤	20.0
プロピレングリコール	2.0
ヒノキチオール	0.02
塩酸ピリドキシン	0.05
パントテニルエチルエーテル	0.2
1-メントール	0.6
ビタミンEアセテート	0.2
pH調整剤	適量
色剤	適量
香料	適量
精製水	残量

従来の製法に従い調製した本発明の可溶化粧料であるヘアトニックは、50℃及び5℃で1ヵ月放置後も状態は安定であり、使用性も良好であった。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸とN-置換(メタ)アクリルアミドを共重合して得られる水溶性両親媒性高分子電解質からなる可溶化剤を用いることにより安定性、使用性の良好な可溶化組成物及び可溶化粧料が提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 山口 道広

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂第一リサーチセンター内